

## Artigo

## Produção e Caracterização de um Novo Polímero Termoplástico a partir do Óleo de Linhaça e Glicerol Seguindo os Princípios da Química Verde

Alarcon, R. T.; Holanda, B. B. C.; Oliveira, A. R.; Magdalena, A. G.; Bannach, G.\*

*Rev. Virtual Quim.*, 2016, 9 (1), 163-175. Data de publicação na Web: 21 de novembro de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>

### Production and Characterization of the New Thermoplastic Polymer by Linseed Oil and Glycerol Following Green Chemistry Principles

**Abstract:** This paper presents the synthesis of polymer from biomass (linseed oil and glycerol) aiming at green chemistry, environmental sustainability with low cost. The polymer has thermoplastic characteristics. The thermal characterization were performed by thermoanalytical techniques: Simultaneous Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis and Derivative Thermogravimetric (TG-DTA/DTG), Differential Scanning Calorimetry (DSC). To complete the thermoanalytical data, further studies were used such as Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction by the powder method (XRPD), inherent viscosity, density and Solvent Resistivity.

**Keywords:** Biomass; Thermoplastic Polymer; Green Chemistry.

### Resumo

Este trabalho apresenta a síntese de um polímero a partir da biomassa, óleo de linhaça e glicerol aplicando-se os conceitos da química verde e com baixo custo. O polímero possui características termoplásticas e a caracterização térmica foi realizada usando-se de técnicas termoanalíticas: Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial simultâneas e Termogravimetria Derivada (TG-DTA/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Para complementar os estudos termoanalíticos foram utilizados a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difractometria de raios X pelo método do pó (DRXP), viscosidade inerente, densidade e resistência a solventes.

**Palavras-chave:** Biomassa; Polímero Termoplástico; Química Verde.

\* Universidade Estadual Paulista, Laboratório de Análise Térmica e Polímeros, Departamento de Química, Vargem Limpa, 17033-360, Bauru-SP, Brasil.

✉ [gilbert@fc.unesp.br](mailto:gilbert@fc.unesp.br)

DOI: [10.21577/1984-6835.20170013](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170013)

## Produção e Caracterização de um Novo Polímero Termoplástico a partir do Óleo de Linhaça e Glicerol Seguindo os Princípios da Química Verde

Rafael T. Alarcon, Bruno B. da C. Holanda, Arthur R. de Oliveira, Aroldo G. Magdalena, Gilbert Bannach\*

Universidade Estadual Paulista, Laboratório de Análise Térmica e Polímeros, Departamento de Química, Vargem Limpa, 17033-360, Bauru-SP, Brasil.

\* [gilbert@fc.unesp.br](mailto:gilbert@fc.unesp.br)

*Recebido em 17 de novembro de 2016. Aceito para publicação em 18 de novembro de 2016*

### 1. Introdução

### 2. Materiais e métodos

2.1. Síntese do polímero a partir do óleo de linhaça

2.2. Caracterização do polímero

### 3. Resultados e discussão

3.1. Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultânea e Termogravimetria derivada (TG-DTA/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e imagens fotográficas

3.3. Difratoograma de Raio X pelo método do pó (DRX)

3.4. Densidade, teste de resistência a solventes e viscosidade

3.5. Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

### 4. Conclusão

## 1. Introdução

De longa data, os polímeros vêm ganhando grande atenção por conta de sua versatilidade, leveza, fácil produção, manipulação, entre outras. Hoje na sociedade em que vivemos, boa parte dos objetos do nosso cotidiano são feitos de materiais termoplásticos ou termofixos. A maioria dos reagentes (monômeros) utilizados na síntese desses materiais tem

origem fóssil (petróleo). Entretanto é de conhecimento que o petróleo é uma fonte não renovável, a qual está se esgotando devido ao seu elevado consumo.<sup>1</sup>

Desta forma, muitas pesquisas são realizadas no intuito de descobrir novos monômeros renováveis a partir da biomassa para a síntese de polímeros sustentáveis. Atualmente, já são utilizados para tal fim, lignina, terpenos e óleos vegetais (triglicerídeos), este último, um dos mais versáteis, pois pode ser polimerizado por

reações de epoxidação (formando poliálcoois, aminas), maleinização, esterificação, oxidação com o oxigênio atmosférico, reação de Diels-Alder, imidação, sulfonação, adição de grupos acrílicos e etc.<sup>1-4</sup>

O óleo de linhaça é um dos compostos mais utilizados como impermeabilizante e tinta, devido ao seu alto poder de auto-oxidação. Isto porque o mesmo tem em sua composição o ácido oleico, linoleico e linolênico, que contêm duplas ligações (C=C) que são essenciais para as modificações estruturais e formação de polímeros.<sup>5-7</sup> Algumas pesquisas mostram novos polímeros com o óleo de linhaça maleinizado, epoxidado (reagido com açúcares, ácidos e anidridos), apresentando propriedades elastoméricas e de resistência à chama.<sup>8-13</sup> Uma maneira rápida e fácil de obter polímeros utilizando óleo vegetal é reagir anidrido maleico, glicerol e o óleo vegetal de interesse.<sup>14</sup> Tal reação segue os princípios da química verde por ser rápida, eficiente e não utilizar reagentes tóxicos e solventes.<sup>15</sup> O anidrido maleico é considerado um reagente verde, isto porque teve sua rota modificada em 1990, tendo economia de átomos, ou seja, não há liberação de CO<sub>2</sub> e não usa mais o benzeno como solvente.<sup>16</sup> Atualmente o anidrido maleico é muito utilizado como plastificante em certos polímeros e copolímeros e na síntese de novos monômeros.<sup>17,18</sup> O glicerol é um poliálcool de cadeia curta, sendo o mesmo um resíduo da indústria do biodiesel que a cada ano aumenta mais a sua produção.<sup>19,20</sup> É um reagente de baixo custo, atóxico e versátil para formação de novos monômeros e polímeros.<sup>21-31</sup> Com propósito de achar uma melhor aplicação ao novo polímero termoplástico sintetizado a partir do óleo de linhaça e glicerol, seu comportamento térmico foi estudado usando-se as técnicas TG-DTA/DTG e DSC. Assim, foi possível determinar a estabilidade térmica, taxa de degradação térmica máxima e a temperatura de transição vítrea do novo polímero. Outras análises foram utilizadas na caracterização das propriedades físico-químicas do polímero, como resistência a solventes, onde foi evidenciada a resistência do polímero em

solventes apolares e a água; difratometria de Raios X, com propósito de confirmar se há indicio de cristalinidade no polímero; bem como técnica espectroscópica FTIR onde foram observadas as bandas vibracionais dos reagentes e do produto formado.

## 2. Materiais e métodos

Os reagentes utilizados foram glicerol 99,0 % (Merck), anidrido maleico (Aldrich), e óleo de linhaça (Aldrich). A glicerina bruta oriunda do resíduo industrial da síntese do biodiesel pode ser usada em substituição ao glicerol puro conforme descrita na rota sintética da patente BR 10 2016 01805-6.<sup>14</sup>

### 2.1. Síntese do polímero a partir do óleo de linhaça

Primeiramente foi realizada uma reação entre o anidrido maleico e o glicerol. Após essa etapa foi adicionado ao meio reacional o óleo de linhaça sob agitação e aquecimento. A síntese do polímero foi seguida conforme a patente BR10201601805-6.<sup>14</sup>

### 2.2. Caracterização do polímero

*2.2.1. Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultânea e Termogravimetria Derivada (TG-DTA/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

A análise TG-DTA foi obtida no equipamento Netzsch modelo STA 449F3, utilizando cadinhos de 50 µL de α-alumina abertos, com massa de amostra próximas de 24 mg em uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e atmosfera de ar seco com uma vazão de 50,0 mL min<sup>-1</sup>, em um intervalo de temperatura compreendido entre 30,0-800,0 °C. A ferramenta matemática da derivada (DTG) foi utilizada na curva TG, no intuito de

facilitar o entendimento referente às etapas de decomposição.

As curvas DSC foram obtidas no equipamento Mettler-Toledo modelo DSC 1 Star<sup>e</sup> System, utilizando cadinhos de 40 µL fechados com furo na tampa, massa de amostra em torno de 20 mg, uma razão de aquecimento de 10,0 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar seco com vazão de 50,0 mL min<sup>-1</sup>. Todas as amostras foram submetidas ao mesmo processo de ciclos de resfriamento/aquecimento, sendo o ciclo de resfriamento até -35,0 °C e aquecida até sua estabilidade térmica, com isoterma em -35 °C durante 10 minutos.

#### 2.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e imagens fotográficas

As imagens da microscopia eletrônica de varredura foram obtidas pelo equipamento Zeiss, modelo EVO LS15. As medições de todos os polímeros foram feitas com ampliação de 700X, 1000x e 2000x em alto vácuo (10<sup>-3</sup> Pa), para visualização foi aplicado um revestimento de ouro. As imagens foram obtidas através da câmera fotográfica Finepix

$$\rho = \frac{m}{(V_f - V_0)}$$

Onde  $\rho$  = densidade,  $m$  = massa do polímero,  $V_f$  = volume final e  $V_0$  = volume inicial.

#### 2.2.5 Teste de Resistência a solventes

Para o teste de resistência a solventes, previamente pesou-se o polímero com massas próximas de 0,5 g, por conseguinte as amostras foram submergidas em 20,0 ml de

S2000 HD com 10,0 Megapixels da Fujifilm.

#### 2.2.3. Difratograma de Raio X pelo método do pó

O difratograma de Raios X pelo método do pó foi obtido pelo Difratômetro Siemens DMAX 2000 utilizando-se tubo de cobre, submetido a 40 kV, corrente de 20 mA,  $\text{Cu } \kappa_{\alpha}$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . A amostra foi colocada em suporte de vidro, e exposta à radiação ( $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ).

#### 2.2.4. Densidade do polímero

A densidade do polímero foi obtida através do princípio de Arquimedes, onde utilizou-se uma proveta de 10,0 mL com 5,0 mL de água destilada e através de uma balança analítica pesou-se em torno de 0,5 g do polímero em um ambiente climatizado a 25 °C. Através da Equação 1, determinou-se a densidade.<sup>32</sup>

Eq. 1

solvente (água, etanol, metanol, acetona, acetato de etila, tetraidrofurano e tolueno) em diferentes béqueres, sob agitação por 60 minutos. Após essa etapa, os solventes foram transferidos para outros béqueres e colocados em estufa por 24 horas a 70 °C para secagem. Os mesmos foram pesados após esse tempo para verificar a quantidade de polímero residual,<sup>33</sup> com isso foi possível calcular a resistência a solventes seguindo a equação (2):

$$\text{Resistência a solventes (\%)} = \frac{m_r - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Onde  $m_0$  é a massa inicial do polímero e  $m_r$  é a massa residual encontrada em cada béquer depois do tratamento com os solventes.

### 2.2.6. Medida de viscosidade inerente

A viscosidade inerente do polímero de óleo de linhaça foi determinada a 30 °C em diferentes concentrações (0,852<sub>0</sub>; 1,22<sub>8</sub>; 1,60<sub>4</sub>; 2,02<sub>0</sub> g dL<sup>-1</sup>) usando acetona como solvente. As medidas foram feitas utilizando o viscosímetro Ostwald e a seguinte equação (3):

$$\eta_{iner} = \ln(t/t_0) / c \quad \text{Eq. 3}$$

Onde, t = tempo de eluição da solução polimérica, t<sub>0</sub> = tempo de eluição do solvente e c = concentração da solução.<sup>33</sup>

### 2.2.7. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho médio foram obtidos pelo espectrômetro Vertex 70, da Bruker. Os espectros foram obtidos através do método de refletância atenuada (ATR), com faixa de varredura entre 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup> (resolução de 4 cm<sup>-1</sup>) com cristal de diamante como suporte.

determinar que o mesmo apresenta uma estabilidade térmica até 140,0 °C. No intervalo de 30,00 - 130,0 °C ( $\Delta m = 0,94$  %) é evidenciado uma desidratação e em seguida o polímero sofre três etapas de decomposição. Sendo a primeira etapa de 140,0 - 277,0 °C ( $\Delta m = 10,08$  %). A segunda etapa ocorre no intervalo de 277,0 - 458,0 °C ( $\Delta m = 67,09$  %) com taxa de decomposição térmica máxima de 8,13 %min<sup>-1</sup>, os eventos estão associados a duas exotermas na curva DTA (277,0-375,2 °C e 387,4-437,0 °C). A terceira etapa ocorre no intervalo de 458,3 - 630,3 °C com pico exotérmico em 540,0 °C da curva DTA que é atribuída a decomposição e oxidação da matéria orgânica.

A partir da curva DSC cíclica (Figura 2-a), foi observado que o polímero tem um pico exotérmico em -18,5 °C ( $\Delta H = 60,7 \times 10^{-3}$  Jg<sup>-1</sup>) de enrijecimento (Figura 2-b). Durante o aquecimento é observado que o polímero tem uma transição vítrea (Figura 2-c) com *onset* em -4,50 °C com ponto médio segundo a ASTM<sup>34</sup> em 3,60 °C e um pico endotérmico em 83,3 °C ( $\Delta H = 1,40 \times 10^{-1}$  Jg<sup>-1</sup>), que pode ser atribuído a uma relaxação estrutural (Figura 2-c), sendo que, após essa temperatura o polímero deixa de ser um sólido maleável e torna-se um fluido muito viscoso.

## 3. Resultados e discussão

### 3.1. Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultânea e Termogravimetria Derivada (TG-DTA/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A partir das curvas TG-DTA/DTG (Figura 1) do polímero de linhaça, foi possível

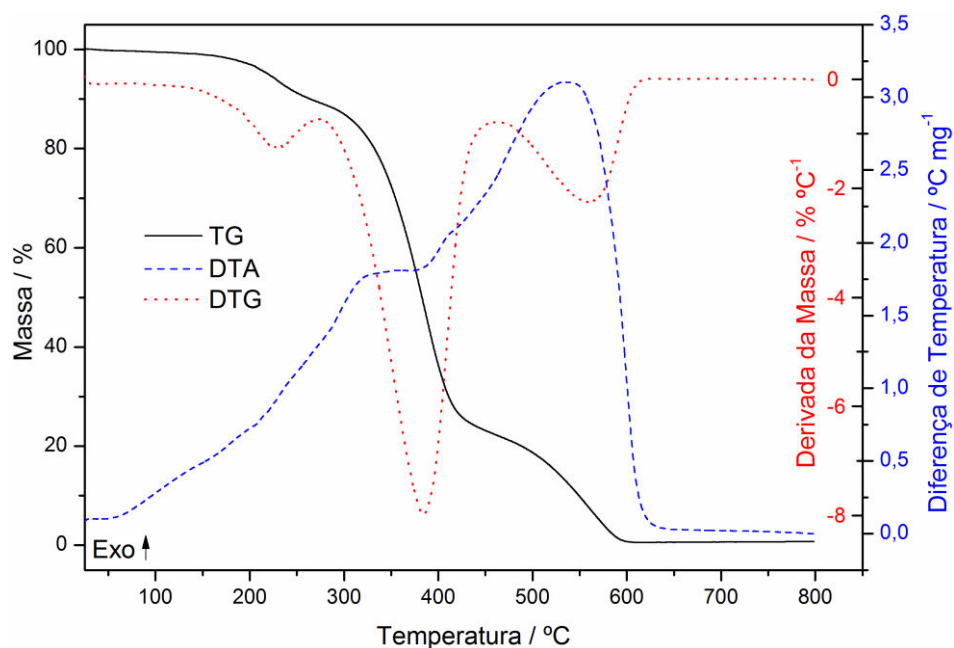


Figura 1. Curva TG-DTA/DTG do polímero de óleo de linhaça ( $m = 24,58$  mg)

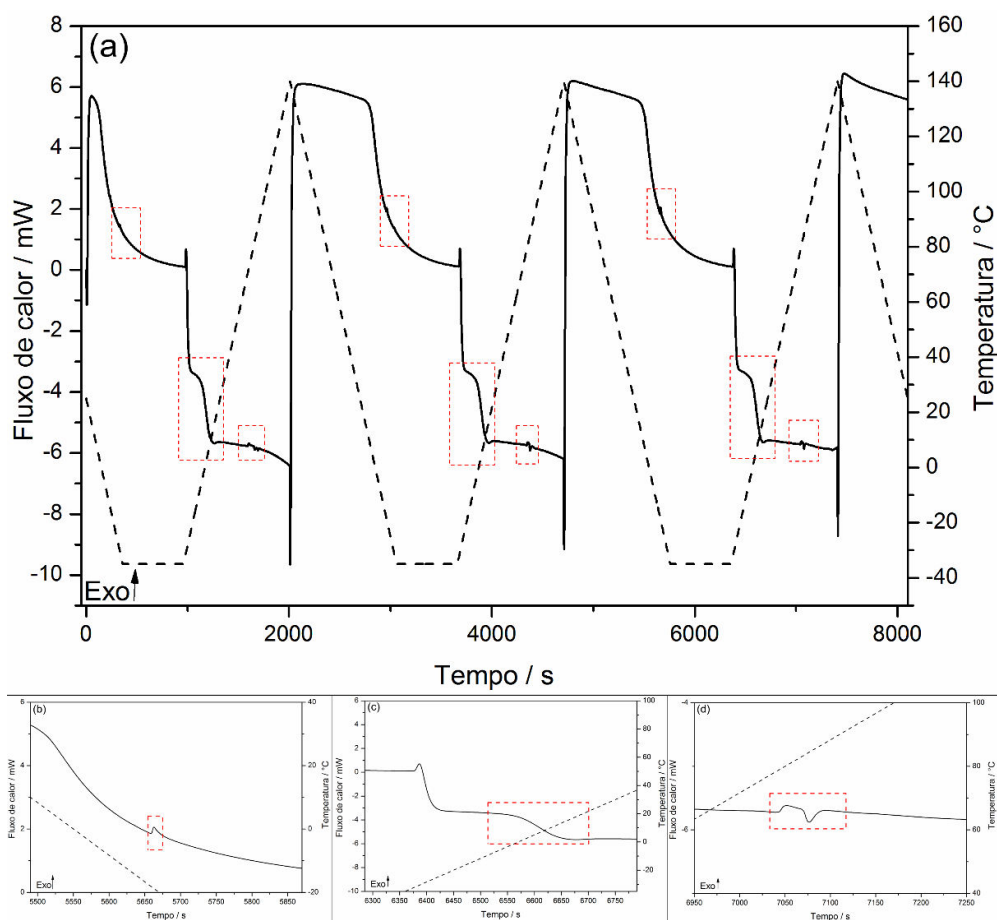
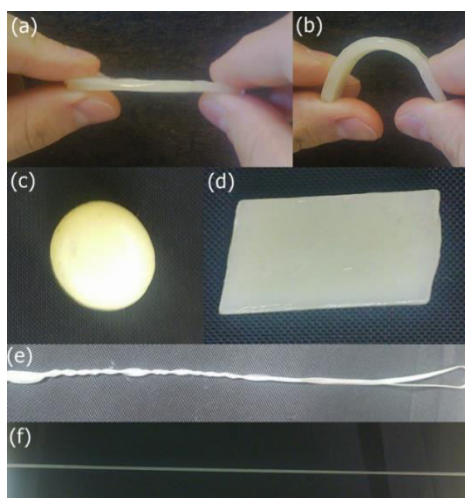


Figura 2. Curva DSC do polímero de óleo de linhaça ( $m=19,85$ mg): Curva completa (a), ampliação do evento de solidificação (b), ampliação do evento de transição vítrea (c) e ampliação do evento de relaxação estrutural (d)

### 3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e imagens fotográficas

As imagens na Figura 3 mostram a versatilidade do polímero, o mesmo poder

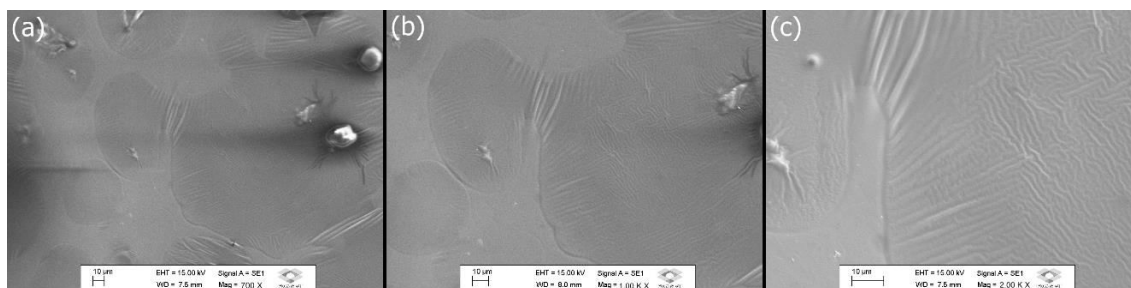
ser moldado em diferentes formas como esferas e barras ou mesmo fios. O polímero mostrou-se de fácil moldagem a temperatura relativamente baixa (83,3 °C).



**Figura 3.** Imagens do polímero de óleo de linhaça em diferentes formas: Barra (a), barra flexionada (b), esfera (c), retângulo (d), laço trançado (e) e fio (f)

As imagens de MEV (Figura 4) mostram que o polímero não tem porosidade, ou seja, o mesmo pode não ter grande uso como adsorvente, entretanto possui maior resistência mecânica quando comparado a

outros polímeros com maior porosidade, tais como polímeros de óleo de soja, uva e andiroba, que foram sintetizados pela mesma rota polimérica.<sup>35</sup>



**Figura 4.** Imagens de MEV do polímero de óleo de linhaça: ampliação de 700X (a), 1000X (b) e 2000X (c)

### 3.3. Difratoograma de Raios X pelo método do pó (DRX)

A partir do difratograma de Raios X do polímero de óleo de linhaça (Figura 5) é possível concluir que no mesmo não

apresenta indícios de cristalinidade. O que está de acordo com as análises de DSC, onde não é observado qualquer fusão do polímero, somente transição vítrea e relaxação estrutural, que permitem que o mesmo possa ser moldado em diferentes formas.

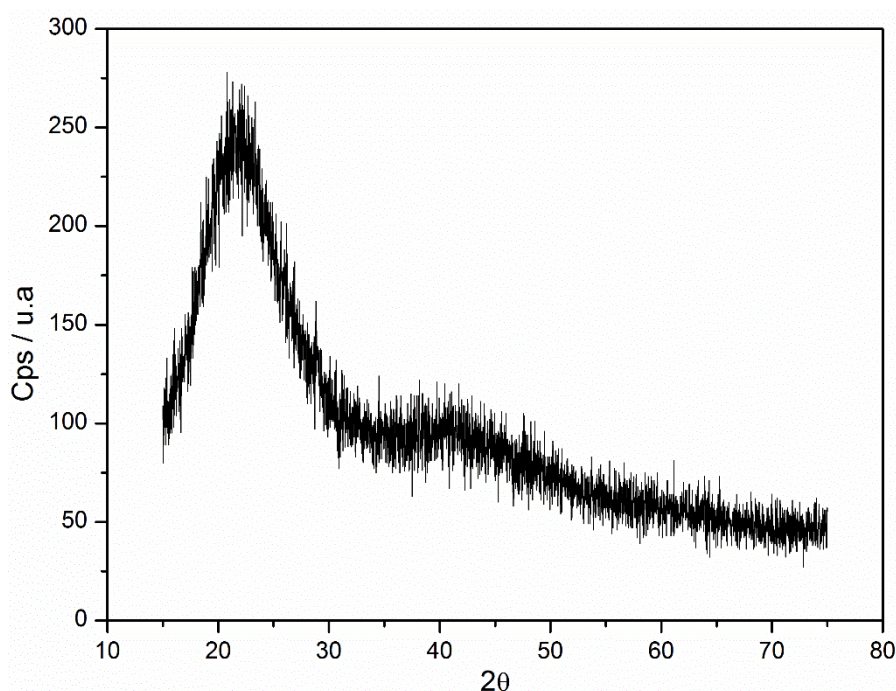


Figura 5. Difratoograma de Raios X do polímero de óleo de linhaça

### 3.4. Densidade, teste de resistência a solventes e viscosidade inerente

A densidade foi realizada em triplicada assumindo os seguintes valores  $1,404_4 \text{ g mL}^{-1}$ ,  $1,478_3 \text{ g mL}^{-1}$  e  $1,374_5 \text{ g mL}^{-1}$ , sendo a média entre eles  $1,418_6 \pm 0,05343_2 \text{ g mL}^{-1}$ .

O polímero de linhaça mostrou pouca resistência para solventes orgânicos polares, como pode ser visto na Tabela 1, entretanto mostrou grande resistência para o tolueno (solvente orgânico apolar) e água. Com isso é possível fazer uma escala de resistência, sendo: Tolueno > Água > Acetato de etila > Etanol > Acetona = Tetraidrofurano = Metanol.

Tabela 1. Porcentagem de resistência do polímero de linhaça em diferentes solventes

Solvente	$m_0$ (g)	$m_r$ (g)	Resistência (%)
Tetraidrofurano	0,5178 <sub>8</sub>	0,5178 <sub>8</sub>	0
Água	0,4913 <sub>6</sub>	0,0794 <sub>2</sub>	83,84
Etanol	0,5472 <sub>2</sub>	0,5228 <sub>5</sub>	4,45
Metanol	0,5272 <sub>1</sub>	0,5272 <sub>1</sub>	0
Acetato de Etila	0,5007 <sub>3</sub>	0,1238 <sub>7</sub>	75,26
Acetona	0,5463 <sub>9</sub>	0,5463 <sub>9</sub>	0
Tolueno	0,5153 <sub>7</sub>	0,0057 <sub>1</sub>	98,89

$m_0$  = Massa inicial do polímero  $m_r$  = Massa residual do polímero após tratamento com solvente



A viscosidade inerente do polímero foi determinada utilizando acetona (solvente) e viscosímetro de Ostwald. Como esperado a viscosidade tende a aumentar de forma linear com o aumento da concentração. Tais valores de viscosidade podem ser convertidos para obter outros valores de viscosidade tais como; viscosidade intrínseca

(equação 4), e a partir da mesma obter massa molar viscosimétrica ou numérica média (equação 5). No entanto este processo não é trivial, visto que, em processos industriais é preferido utilizar valores de viscosidades inerentes. Onde K e a são constantes que dependem do polímero, solvente e temperatura.<sup>36</sup>

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} c \eta_{iner} \quad \text{Eq. 4}$$

$$[\eta] = K (Mv)^a \quad \text{Eq. 5}$$

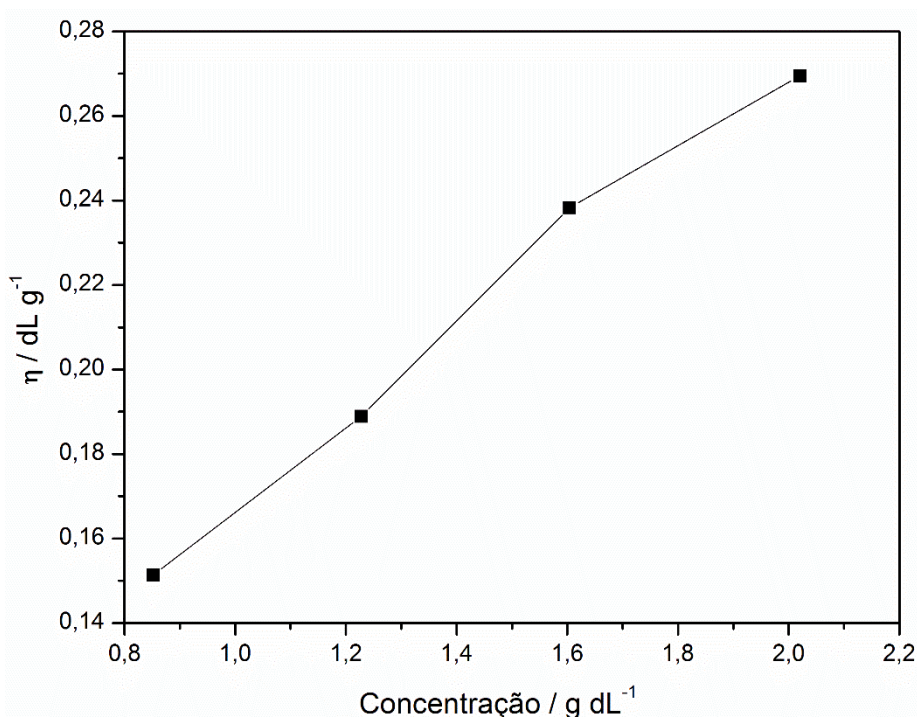


Figura 6. Curva de viscosidade inerente

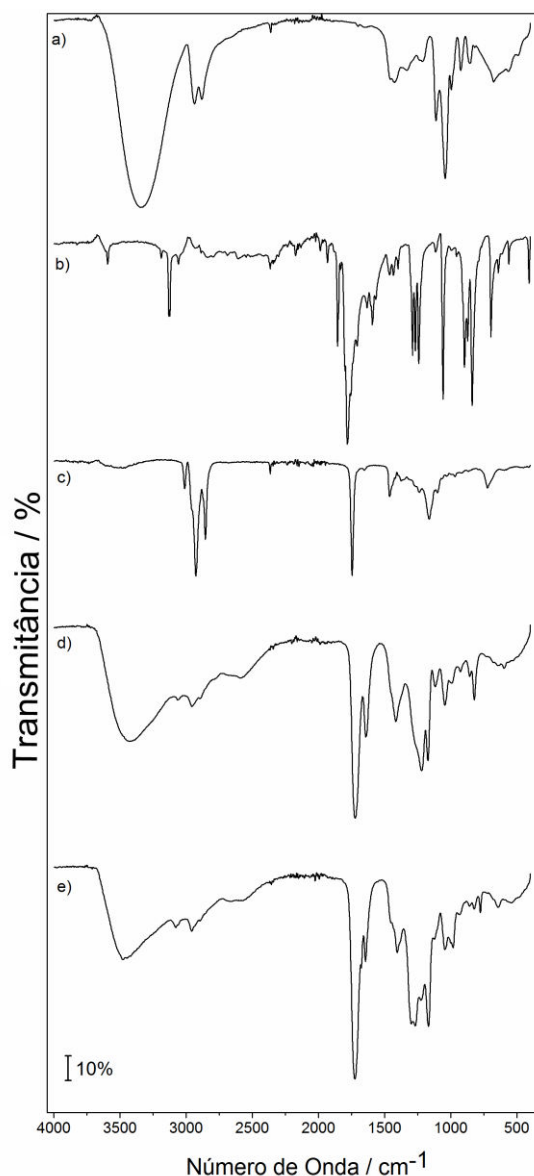
### 3.5. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A comparação dos FTIR dos componentes puros (glicerol e óleo de linhaça), pré-polímero e polímero, Figura 7, foram usadas para fornecer informações sobre os grupos funcionais onde ocorrem as reações do pré-polímero e polímero. A preparação do pré-polímero envolve a reação do glicerol com o

anidrido maleico. A reação envolve pelo menos duas hidroxilas do glicerol, sendo assim, observa-se a diminuição na intensidade na banda de νOH (3273 cm<sup>-1</sup>) quando comparando aos espectros do glicerol com o do pré-polímero. Outra mudança observada, é no estiramento assimétrico νC=O<sub>assim</sub> em 1855 cm<sup>-1</sup> e simétrico νC=O<sub>sim</sub> em 1774 cm<sup>-1</sup> do anidrido maleico.<sup>37</sup> A reação entre esses dois componentes produz um éster conjugado, o qual pode ser comprovado pela banda de

estiramento da carbonila ( $1706\text{ cm}^{-1}$ ), pelo surgimento de duas bandas de estiramento C-C(C=O)-O dos ésteres de ácidos  $\alpha,\beta$ -insaturados em  $1208$  e  $1165\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>37</sup> além do desaparecimento da banda  $\nu\text{C}=\text{O}_{\text{assim}}$  em  $1855\text{ cm}^{-1}$ . As bandas relevantes do óleo de linhaça, Figura 7-c, são as de  $\nu\text{C}=\text{O}$  ( $1743\text{ cm}^{-1}$ ) do grupo éster e a banda de  $\nu\text{C}=\text{C}$  ( $1653\text{ cm}^{-1}$ ). Quando a reação entre o óleo e o pré-polímero ocorre, podemos observar no FTIR do polímero uma banda em  $1708\text{ cm}^{-1}$  referente a carbonila do éster proveniente do anidrido maleico com um ombro em  $1675$

$\text{cm}^{-1}$  referente a presença de estiramentos da carbonila  $\nu\text{C}=\text{O}$  do óleo, ambas apresentando a função éster. Podemos observar também uma diminuição na intensidade da banda em ( $1633\text{ cm}^{-1}$ ) referente aos  $\nu\text{C}=\text{C}$  do pré-polímero quando comparado ao anidrido maleico puro, a qual pode ser explicada pela presença da reação do tipo “ene”.<sup>14,35</sup> A banda de estiramento C=C do óleo apresenta uma baixa intensidade devido à baixa polaridade da cadeia e essa banda fica encoberta pela banda de estiramento C=C do anidrido.



**Figura 7.** Espectros de absorção na região do Infravermelho médio do: (a) glicerol, (b) anidrido maleico, (c) óleo de linhaça, (d) pré-polímero e (e) polímero de linhaça

## 4. Conclusão

A síntese novo polímero termoplástico a partir do óleo de linhaça e glicerol seguindo os princípios da química verde foi realizada de acordo com a patente BR 10 2016 01805-6,<sup>14</sup> mostrou-se eficiente e rápida, sendo uma ótima via para obtenção de polímeros a partir da biomassa, como o óleo de linhaça e glicerol. O polímero formado por essa rota mostrou características interessantes evidenciadas pela Calorimetria Exploratória Diferencial onde observa-se transição vítrea com ponto médio em 3,6 °C e uma transição secundária em 83,3 °C referente a relaxação estrutural da cadeia polimérica, deixando o mesmo um fluido superviscoso. Neste ponto é possível trabalhar com o polímero, possibilitando a moldagem em diferentes formas como visto na Figura 3. A relaxação estrutural foi confirmada por DRX, mostrando que o polímero não tem cristalinidade. A partir das curvas TG-DTA/DTG foi possível estudar o comportamento térmico do polímero e observou-se que o mesmo tem estabilidade térmica até 140 °C.

O teste de resistência a solvente foi útil para estabelecer os melhores solventes para o preparo da solução polimérica. Os dados de densidade, mostram que o polímero é relativamente mais denso que a água ( $1,419_1 \pm 0,05343_2 \text{ g mL}^{-1}$ ).

A partir dos espectros de FTIR foi possível evidenciar as bandas relevantes nos materiais de partida, pré-polímero e polímero de linhaça. Analisando as bandas referentes aos sítios reacionais, foi possível correlacionar os espectros obtidos com os que estão descritos na literatura e na patente.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES (proc. 024/2012 Pro-equipamentos), FAPESP (processos: 2012/21450-1 e 2013/09022-7)

pelo suporte financeiro, a POSMAT/ UNESP e CNPq.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Schuchardt, U.; Ribeiro, M. L.; Adilson, R. G. A indústria petroquímica no próximo século: Como substituir o petróleo como matéria-prima? *Química Nova* **2001**, *24*, 247. [[CrossRef](#)]
- <sup>2</sup> Sharma, V.; Kundu, P. P. Addition polymers from natural oils – A review. *Progress in Polymer Science* **2006**, *31*, 983. [[CrossRef](#)]
- <sup>3</sup> Miao, S.; Wang, P.; Su, Z.; Zhang, S. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomaterialia* **2014**, *10*, 1692. [[CrossRef](#)]
- <sup>4</sup> Alam, M.; Akram, D.; Sharmin, E.; Zafar, F.; Ahmad, S. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. *Arabian Journal of Chemistry* **2014**, *7*, 469. [[CrossRef](#)]
- <sup>5</sup> Cupersmid, L.; Fraga, A. P. R.; Abreu, E. S.; Pereira, I. R. O. Linhaça: Composição química e efeitos biológicos. *Scientia* **2012**, *5*, 33. [[CrossRef](#)]
- <sup>6</sup> Lazzari, M.; Chiantore, O. Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polymers Degradation and Stability* **1999**, *65*, 303. [[CrossRef](#)]
- <sup>7</sup> Meneghetti, S. M. P.; Souza, R. F.; Monteiro, A. L.; Souza, M. O. Substitution of lead catalysts by zirconium in the oxidative polymerization of linseed oil. *Progress in Organic Coatings* **1998**, *33*, 219. [[CrossRef](#)]
- <sup>8</sup> Mauldin, T. C.; Haman, K.; Sheng, X.; Henn, P.; Larock, R. C.; Kessler, M. R. Ring-opening methathesis polymerization of a modified linseed oil with varying levels of crosslinking. *Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 6851. [[CrossRef](#)]
- <sup>9</sup> Cakmakli, B.; Hazer, B.; Tekin, I. O.; Kizgut, S.; Koksall, M.; Menciloglu, Y. Synthesis and characterization of polymeric linseed oil grafted methyl methacrylate or styrene. *Macromolecules Bioscience* **2004**, *7*, 649. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>10</sup> Ferri, J. M.; Garcia, D. G.; Nacher, L. S.; Fenollar, O.; Balart, R. The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic acid)-

- Thermoplastic starch (PLA-TPS) blends. *Carbohydrate Polymers* **2016**, *147*, 60. [CrossRef]
- <sup>11</sup> Hasseb, M. T.; Hussain, M. A.; Yuk, S. H.; Bashir, S.; Nauman, M. Polysaccharides based on superabsorbent hydrogel from linseed: Dynamic swelling, stimuli responsive on-off switching and drug release. *Carbohydrate Polymers* **2016**, *136*, 750. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Preza, E. A.; Becerril, D. C.; Santiago, E. V.; López, S. H. Sweet polymers: Synthesis and characterization of xyitol-based epoxidized linseed oil resins. *European Polymer Journal* **2016**, *75*, 539. [CrossRef]
- <sup>13</sup> Life cycle assessment of a flax-fibre reinforced epoxidized linseed oil composite with a flame retardant for electronic applications. *Journal of Cleaner Production* **2016**, *133*, 427. [CrossRef]
- <sup>14</sup> Alarcon, R. T.; Almeida, M. V.; Bannach, G. Processo de obtenção de um biopolímero a partir do subproduto glicerol gerado na produção de biodiesel. 2016. (BR 10 2016 01805-6)
- <sup>15</sup> Corrêa, A. G.; Zuin, V. G.; *Química verde: fundamentos e aplicações*. 1a. ed., Editora da Universidade Federal de São Carlos: São Carlos, 2012.
- <sup>16</sup> Centi, G.; Perathoner, S. Catalysis and sustainable (green) chemistry. *Catalysis Today* **2003**, *77*, 287. [CrossRef]
- <sup>17</sup> Ryan, M. E.; Lee, M. A.; Badyal, J. P. S. Pulsed plasma polymerization of Maleic Anhydride. *Chemistry of Material* **1996**, *8*, 37 [CrossRef]
- <sup>18</sup> Park, E.; Kim, M.; Lee, I.; Lee, H.; Yoon, J. Living radical copolymerization of styrene/maleic anhydride. *Journal of Polymer Science* **2000**, *38*, 2239 [CrossRef]
- <sup>19</sup> Mota, C. J. A.; Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova* **2009**, *32*, 639. [Link]
- <sup>20</sup> Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/?pg=17680&m=5%>>. Acesso em: 3 outubro 2016.
- <sup>21</sup> Johnson, D. T.; Taconi, K. A. The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environmental Progress* **2007**, *26*, 338 [CrossRef]
- <sup>22</sup> Zheng, Y.; Chen, X.; Shen, Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 5253. [CrossRef]
- <sup>23</sup> Gandini, A.; Lacerda, T. M. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. *Progress in Polymer Science* **2015**, *48*, 1. [CrossRef]
- <sup>24</sup> Ochoa- Gómez, J. R.; Gómez-Jimenez-Aberasturi, O.; Ramírez-López, C.; Belsué M. A brief review on industrial alternatives for manufacturing of glycerol carbonate, a green chemical. *Organic Process Research & Development* **2012**, *16*, 389. [CrossRef]
- <sup>25</sup> Bilavonic, D.; Starovetsky, J.; Armon, R. H. Cross-linking xanthan and other compounds with glycerol. *Food Hydrocolloids* **2015**, *44*, 129. [CrossRef]
- <sup>26</sup> Niazi, M. B. K.; Broekhuis, A. A. Surface photo-crosslinking of plasticized thermoplastic starch films. *European Polymer Journal* **2015**, *64*, 229. [CrossRef]
- <sup>27</sup> Kafouris, D.; Kossivas, F.; Constantinides, C.; Nguyen, N. Q.; Wesdemiotis, C.; Patrickios, C. S. Biosourced amphiphilic degradable elastomers of poly(glycerol sebacate): synthesis and network and oligomer characterization. *Macromolecules* **2013**, *46*, 622. [CrossRef]
- <sup>28</sup> Carnahan, M. A.; Grisntaff, M. W. Synthesis and characterization of poly(glycerol-succinic acid) dendrimers. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7648. [CrossRef]
- <sup>29</sup> Nijst, C. L. E.; Bruggeman, J. P.; Karp, J. M.; Lino, F.; Zumbuehl, A.; Bettinger, C. J.; Langer, R. Synthesis and characterization of photocurable elastomers from poly(glycerol-co-sebacate). *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 3067. [CrossRef]
- <sup>30</sup> Baharu, M. N.; Kadhum, A. A. H.; Al-amiery, A. A.; Mohamad, A. B. Synthesis and characterization of polyesters derived from glycerol, azelaic acid, and succinic acid. *Green Chemistry Letters and Reviews* **2015**, *8*, 31. [CrossRef]
- <sup>31</sup> Simon, J.; Olsson, J. V.; Kim, H.; Tenney, I. F.; Waymouth, R. M. Semicrystalline

dyhydroxyacetone copolymers derived from glycerol. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9275.

[CrossRef]

<sup>32</sup> César, J.; Paoli, M. A.; Andrade, J. C. A determinação da densidade de sólidos e líquidos. *Chemkeys* **2004**, *1*. [Link]

<sup>33</sup> Kayalvizhi, M.; Vakees, E.; Suresh, J.; Arun, A. Synthesis and characterization of polyurethane-urea-amide based on functionalized polystyrene. *Designed Monomers and Polymers* **2015**, *18*, 734 [CrossRef]

<sup>34</sup> ASTM International. Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry. 2014. (*ASTM E1356*)

<sup>35</sup> Almeida, M. V.; Alarcon, R. T.; Bannach, G. Synthesis and thermal studies of new soybean and grape seed oil-based polymers: Clean and efficient pathway using green Chemistry principles. *Brazilian Journal of Thermal Analysis* **2016**, *5*, 16 [Link]

<sup>36</sup> Análise instrumental aplicada a polímeros. Disponível em: <[https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise\\_instrumental/aula4e.html](https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula4e.html)>. Acesso em: 3 outubro 2016.

<sup>37</sup> Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7a. ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro, 2007.